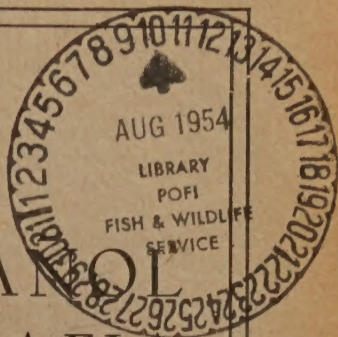


BOLETIN
DEL
INSTITUTO ESPAÑOL
DE OCEANOGRAFIA



Acción inhibidora del ácido pirogálico
en la corrosión del hierro por el agua del mar

por

E. JIMENO y A. AREVALO



MINISTERIO DE MARINA

MADRID

ULTIMOS NUMEROS PUBLICADOS

- 17.—Emma BARDÁN, F. DE P. NAVARRO y O. RODRÍGUEZ: «Nuevos datos sobre la sardina del Mar de Alborán (agosto de 1948 a marzo de 1949).»
- 18.—Campañas del «XAUEN» en 1947 y 1948 en el Mar de Alborán y en el Estrecho de Gibraltar.—Registro de operaciones.
- 19.—LUIS BELLÓN y EMMA BARDÁN DE BELLÓN: «Algunos datos sobre los *Thunnidae* de Canarias.»
- 20.—José AMENGUAL-FERRAGUT: «Ensayo de sistemática biocenótica aplicada al estudio de los yacimientos de moluscos, con un estudio inicial de los yacimientos de la ría de Noya.»
- 21.—María Luisa GONZÁLEZ SABARIEGOS: «Introducción al estudio de la transparencia del agua del mar.»
- 22.—Buenaventura ANDRÉU: «Sobre la presencia de dos cercarias en el ovario de almeja (*Tapes aureus* Gmelin) de la bahía de Santander.»
- 23.—Campañas del «MALASPINA» en 1947 y 1948 en aguas del Sáhara, desde Cabo Juby a Punta Durnford.—Registro de operaciones.
- 24.—Emilio ANADÓN: «Sobre la sustitución alternativa en el litoral gallego de los llamados peces emigrantes (sardina, espadín, anchoa y jurel).»
- 25.—E. JIMENO, S. MEDINA-CASTELLANOS y J. ARAVIO-TORRES: «Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero. II. Estudio de la protección activa de los pigmentos.»
- 26.—M. OLIVER: «Estudios sobre el espadín (*Clupea sprattus* L.) de la costa noroeste de España.»
- 27.—Josefa SANZ-ECHEVERRÍA: «Notas sobre otolitos de peces procedentes de las costas del Sáhara. Segunda parte.»
- 28.—Guillermo COLOM: «Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Estudio de los Foraminíferos de muestras de fondo entre los Cabos Juby y Bojador.»
- 29.—Joaquín GÓMEZ DE LLARENA: «Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Observaciones sobre los sedimentos recogidos entre los Cabos Juby y Bojador.»
- 30.—Luis BELLÓN: «Pesca y utilización del boquerón y de la sardina en costas de Málaga.»
- 31.—José María NAVAZ: «Contribución al estudio de los Escómbridos de la costa vasca (atún, bonito y melva).»
- 32.—José María NAVAZ y Francisco DE P. NAVARRO: «Nuevos datos sobre la sardina y la anchoa de la costa vasca.»
- 33.—R. FERNÁNDEZ y F. DE P. NAVARRO: «Observaciones sobre la sardina de Santander (octubre de 1948 a octubre de 1949).»
- 34.—Emma BARDÁN y F. DE P. NAVARRO: «Nuevos datos sobre la sardina de Málaga.»
- 35.—Miguel MAUSSUTÍ, Teresa VALLS y F. DE P. NAVARRO: «Nuevas observaciones sobre la sardina y la alacha de Baleares.»
- 36.—Fernando LOZANO: «Notas sobre el bonito del Norte o albacora [*Germo alalunga* (Gml.)] de Galicia.»
- 37.—Miguel MASSUTÍ y Francisco DE P. NAVARRO: «Tintínidos y Copépodos planctónicos del Mar de Alborán (Campaña del «Xauen» en agosto y septiembre de 1948).» (Con una breve necrología del doctor Massutí.)
- 38.—Campaña del «MALASPINA» en enero de 1950 en aguas del Sáhara, desde Punta Durnford a Cabo Barbas.—Registro de operaciones.

(Continúa en tercera página de cubierta.)

ACCION INHIBIDORA DEL ACIDO PIROGALICO EN
LA CORROSION DEL HIERRO POR EL AGUA DEL MAR

ACCION INHIBIDORA DEL ACIDO PIROGALICO EN LA CORROSION DEL HIERRO POR EL AGUA DEL MAR

por

E. JIMENO y A. AREVALO

SUMMARY

In this work is explained the inhibitory action of pyrogallic acid when found in a small quantity of potassium hydroxide at the rate of KOH gr./ acid gr. = 0,3; its effectiveness becomes manifest in concentrations of 4 to 5 grs. per litre. The possibility of replacing sodium sulphite by pyrogallic acid in boiler feed waters is advised.

Although the data are not numerous, the possible existence of a minimum value of the concentration of dissolved oxygen may be deduced, up to which corrosion is a lineal function of such concentration, but when the proportion of oxygen drops from this value, the corrosion increases instead of diminishing.

De todos los medios naturales el más corrosivo es el agua del mar, y es por esta razón por la que en los ensayos de corrosión de tipo acelerado se utilizan soluciones salinas de cloruro sódico cuya concentración es del 3 por 100, valor muy próximo al del agua del mar (2,9 por 100), si bien contiene otras sales o iones cuyo conjunto equivale a una concentración de 3,5 por 100, entre ellas, el cloruro de magnesio, que aumenta considerablemente su acción corrosiva.

Se emplean estas soluciones para ensayos por inmersión, pruebas de productos anticorrosivos, inhibidores, fosfatación, etc. (5), o para crear nieblas salinas por inyección de aire a presión en cámaras que contienen la solución de cloruro sódico; este último tipo de ensayo ha sido muy discutido, y se ha llegado a la conclusión de que los resultados no son totalmente reproducibles (12). En realidad, la reproducción de los resultados, en corrosión, no se efectúa de modo absoluto, pues ésta depende de múltiples factores que no se pueden gobernar de manera definitiva, y por esta razón hay que recurrir a estudios estadísticos con los datos obtenidos, que serán tanto más reales cuanto más numerosos sean los mismos (8).

En nuestro caso, hemos elegido como medio corrosivo, para los ensayos de ciertas sustancias inhibidoras de la corrosión del hierro, el agua del mar (Estrecho de Gibraltar), por ser un medio natural de una actividad superior a las soluciones de cloruro sódico.

En un trabajo anterior estudiamos el empleo de inhibidores pasivantes de carácter oxidante, los wolframatos (11); en éste exponemos los resultados obtenidos con una sustancia inhibidora fijadora del oxígeno, el ácido pirogálico en solución ligeramente alcalina.

Las soluciones alcalinas del mencionado ácido fijan enérgicamente el oxígeno tomando color pardo; la de mayor eficacia es la preparada disolviendo 0,25 grs. de ácido en 10 c. c. de KOH de densidad 1,05 (2).

Se ha preferido utilizar una solución cuyo contenido en KOH fuese bastante inferior a la de máxima actividad fijadora, por dos razones: la primera, porque un contenido elevado de KOH podría causar la precipitación del magnesio, con lo cual se alteraría el agua del mar, y la segunda, porque dicho álcali puede actuar como inhibidor de la corrosión.

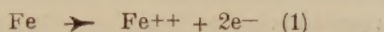
En la solución empleada el valor de la relación KOH grs./ácido grs. es de 0,3, que difiere del 2,4 propuesto por Weyl. En realidad se utilizaron dos soluciones pero en ambas se mantuvo el valor de la relación antes mencionada; una se preparó disolviendo 6 gramos de ácido y 1,78 grs. de KOH en 100 c. c. de agua, y la otra con 10 grs. de ácido y 2,96 grs. de KOH en 83 c. c. de agua; esta última se empleó únicamente en los dos últimos ensayos (a concentraciones de 4 y 5 grs. de ácido en 1.000 c. c. de agua de mar), con objeto de no tener que añadir un volumen superior a 50 c. c. de solución in-

híbidora al litro de agua de mar, y, por lo tanto, no realizar un gran efecto diluyente.

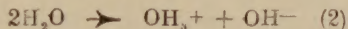
Se ha observado experimentalmente que la adición de los volúmenes requeridos de ambas soluciones inhibitoras al litro de agua de mar no produce la precipitación del magnesio en ella contenido. El ácido era de procedencia nacional, con ligero color pardo (productos de pirogenación), sin especificación, es decir, comercial. La solución alcalina del mismo adicionada al agua del mar, desarrolla un intenso color pardo y se observa la formación de una película en la superficie libre, posiblemente causada por un proceso de polimeración o condensación que acompaña al de fijación del oxígeno.

La corrosión del hierro, en medio acuoso, se debe a la acción simultánea del agua y del oxígeno disuelto.

El metal se disuelve de acuerdo con la ecuación:

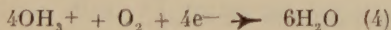


Los dos electrones libres producen la descarga de los iones oxonio, procedentes de la disociación del agua:



Esta última reacción es muy lenta en medio neutro o ligeramente alcalino, y se polariza rápidamente el elemento galvánico que origina la corrosión y se detiene el fenómeno.

Por el contrario, la corrosión continúa activamente por la acción del oxígeno disuelto, pues éste actúa como despolarizante al intervenir según la ecuación:

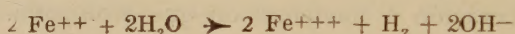


Por lo que la corrosión del hierro se paralizará al agotarse el oxígeno disuelto (7).

En ausencia de oxígeno disuelto, la velocidad de reacción, ya muy pequeña por ser lenta la reacción 3, es aún más retardada debido a la formación de una película protectora, probablemente óxido ferroso hidratado, que forma una solución saturada en el agua a un pH de 8,2 a 9,6, cuyos valores concuerdan con nuestro caso, ya que el pH del agua del mar es 8,1, y se podría elevar al añadir la solución alcalina de ácido pirogálico (6).

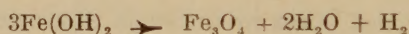
El fenómeno antes expuesto es sólo de naturaleza electroquímica, desde luego el más peligroso, pero en la corrosión el oxígeno interviene oxidando el hidróxido ferroso a hidróxido férrico hidratado, y como éstos se forman a distancia del punto de ataque, no pueden paralizar la corrosión (8), por lo que continúa dicho efecto al ser eliminado el hidróxido ferroso protector.

No obstante, la transformación del ión ferroso a férrico se puede efectuar en ausencia de oxígeno. Puede realizarse dicho proceso de acuerdo con Chastaing (1), que manifiesta que el ión ferroso pasa a férrico y se desprende hidrógeno de acuerdo con la ecuación:



Este proceso es lento en la oscuridad, pero se acelera por la acción de la luz, sobre todo por las radiaciones de longitudes de onda inferiores a 2.900 Å.

Otro efecto anaeróbico del agua sobre el hierro es el que se verifica según la reacción:



Se presenta sólo en pocos puntos, si bien una vez formado el núcleo de magnetita continúa creciendo, formándose un depósito granular suelto en lugar de una película protectora, y de este modo puede continuar el ataque lento del hierro en ausencia del oxígeno disuelto (8). Esta corrosión anaeróbica del hierro por el agua fué registrada por Thompson (4), Corey y Finnegan (3).

No obstante, todas estas transformaciones del ión ferroso a férrico son menos activas que la acción del oxígeno disuelto; por lo tanto, cualquier procedimiento que elimine dicho elemento tenderá a disminuir la corrosión. Esta es, pues, la acción del ácido pirogálico en solución ligeramente alcalina.

La eliminación del oxígeno disuelto es de gran importancia en el acondicionamiento del agua de alimentación de las calderas de vapor. En las de baja presión que trabajen a presiones inferiores a 17,5 kg./cm. sin economizadores, el contenido en oxígeno disuelto no debe exceder de 0,03 mg./l (0,02 c. c./l): mientras que cuando se usan economizadores o en el caso de calderas de alta presión, la concentración de oxígeno debe ser prácticamente nula. Según Evans (8), para calderas que trabajan a 28 atm./cm² el oxígeno no debe exceder de 0,02 c. c./l, y en las de baja temperatura se puede permitir unos 0,05 c. c./l

Como agente químico reductor de la concentración de oxígeno se emplea el sulfito sódico, agregando 8 grs. del mismo por cada gramo de oxígeno (700 c. c.), siendo necesario un exceso de 30 mg./l de sulfito para garantizar la eliminación completa del oxígeno en el agua (7).

La misma función puede realizar el ácido pirogálico en solución alcalina haciendo disminuir la concentración del oxígeno en el agua. Hemos, pues, experimentado esta sustancia inhibidora utilizándola a diferentes concentraciones en el agua del mar y estudiando los potenciales adquiridos por las probetas sumergidas en dichas soluciones, así como las pérdidas de peso sufridas por las mismas.

Las medidas de potencial se efectuaron frente al electrodo saturado de calomelanos empleando un artificio que nos permite estudiar una serie de diez probetas, que ha sido utilizado por nosotros para el estudio de otros inhibidores (11). Empleamos el potencial porque en su definición va implícito el fenómeno de la corrosión o tendencia al paso del metal al estado iónico, si bien no se puede tomar como una medida perfecta en sentido cuantitativo, por múltiples factores, que en las condiciones reales afectan al valor absoluto del mismo. No obstante, se le puede considerar como una medida aproximada, en sentido cuantitativo, del paso al estado iónico, y, por lo tanto, de la corrosión.

Para medir de modo real la corrosión empleando medidas electrométricas es indispensable el conocimiento de la intensidad de la corriente y del potencial, pero en la práctica parece casi irrealizable la construcción de un aparato de medida simultáneo del potencial y de la intensidad.

Las determinaciones experimentales se realizaron durante el transcurso de treinta días. Al sumergir las probetas en el líquido corrosivo con el inhibidor, se observa la formación de nubes de color violeta que descienden desde la probeta al fondo del vaso. Al término de los treinta días, y durante su transcurso, se forman películas adherentes sobre la superficie de las probetas y de los vasos.

Los ensayos se realizaron a concentraciones de 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0 y 5,0 grs./litro de ácido pirogálico en agua de mar, manteniendo constante la relación KOH/ácido. A cada concentración de las antes indicadas se expusieron dos probetas, una para la pérdida de peso, otra para el potencial, éste fué registrado cada veinticuatro horas durante el transcurso de la experimentación, y

la pérdida de peso se determinó al cabo de los treinta días de inmersión.

Al final de la exposición las probetas sumergidas en agua de mar con 0,3 y 0,6 grs./l de ácido presentaban orín sobre toda su superficie. Las expuestas a concentraciones 0,9 y 1,2, presentaban su superficie cubierta por una capa negra-violada, pero debajo de ella se observa algo de óxido férrico, y la sumergida a la concentración de 1,5 gr./l pone de manifiesto una capa negra-violada sin orín. A concentraciones superiores, o sea a 2,0, 2,5, 3,0, 4,0 y 5,0 gramos/litro, las películas negras-violadas son tanto más uniformes y adherentes cuanto mayor es la concentración del inhibidor.

Las probetas expuestas a 0,3 y 0,6, que a los treinta días presentan su superficie con orín, eliminado éste con el chorro de agua dejan al descubierto una capa negra-violada. De esto se deduce que la mencionada película no aísla, y que una vez formada es permeable, y permite una posterior oxidación; esto también lo hemos observado en las probetas sumergidas a concentraciones de 4,0 y 5,0 gramos/litro, las que expuestas al medio ambiente, una vez extraídas del agua del mar, al cabo de un mes o mes y medio se cubrían de orín.

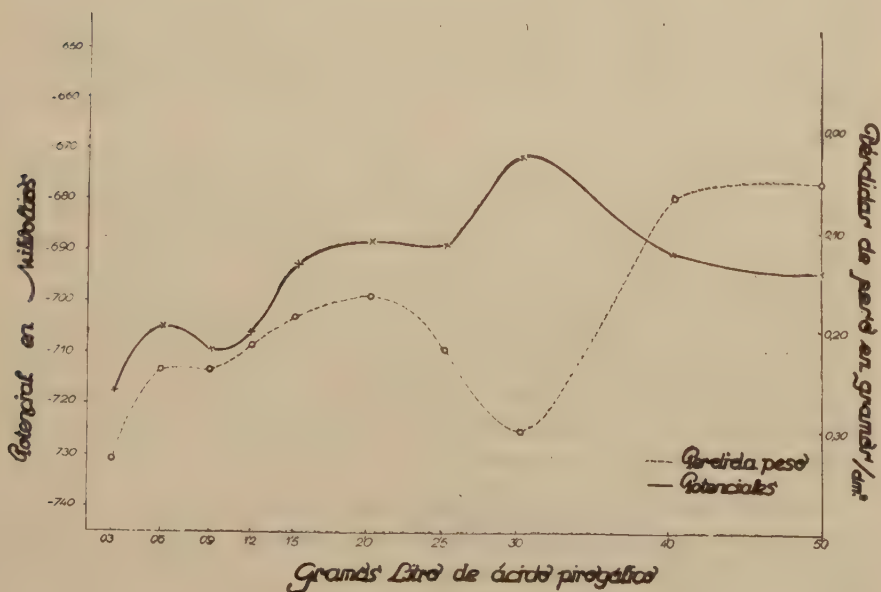
Respecto a las soluciones agua de mar-inhibidor, éstas forman películas sobre las paredes de los vasos que son tanto más adherentes cuanto mayor es la concentración del ácido. Al término de la experiencia las soluciones de 0,3, 0,6 y 0,9, inicialmente pardas, se transformaron en soluciones transparentes de color amarillo-pardo, al cabo de los siete, veintidós y veintinueve días, respectivamente, no ocurriendo esto a concentraciones superiores en el transcurso de la experiencia, pero en todos los casos se presentó un depósito negro-violado de carácter floculoso.

En el cuadro 1.º se dan los valores del potencial medio durante los treinta días de exposición y la pérdida de peso experimentada por las probetas de hierro durante el mismo tiempo a las distintas concentraciones de ácido pirogálico.

CUADRO I

Conc. de a. pirogálico grs./l	Pérdida de peso grs/dm ²	Potencial medio a los 30 días en milivoltios
0,3	0,3279	- 719
0,6	0,2400	- 705
0,9	0,2439	- 710
1,2	0,2190	- 707
1,5	0,1918	- 693
2,0	0,1712	- 688
2,5	0,2171	- 689
3,0	0,3002	- 671
4,0	0,0706	- 690
5,0	0,0526	- 693

Representados gráficamente estos valores se obtienen las curvas dadas en la gráfica 1.^a, tomando como abcisas las concentraciones de ácido pirogálico y como ordenadas los potenciales medios y las pérdidas de peso. En ella se observa que las curvas correspondientes a la pérdida de peso y al potencial siguen una marcha paralela hasta la concentración de 2,0 grs./l, es decir, de acuerdo con que a medida que el potencial es menos negativo en valor absoluto (más



noble). la corrosión o pérdida de peso es menor; ahora bien, entre las concentraciones 2,0 y 3,0 grs./l, sucede que la pérdida de peso es tanto mayor cuanto menos negativo es el potencial, o sea, que no existe la concordancia antes expuesta; y, por último, ambas curvas se cortan, y entonces a un potencial más negativo en valor absoluto corresponde una menor corrosión, de esto se deduce que hasta la concentración 2,0 grs./l la marcha de ambas curvas es absolutamente normal, pero a concentraciones superiores ocurren anomalías. Con el fin de justificar las mismas, se pensó que pudiese suceder que la corrosión no fuese una función lineal con respecto a la concentración del oxígeno disuelto, sino que al disminuir ésta la corrosión decreciese hasta un cierto valor de la concentración de oxígeno (umbral de oxígeno), y que a partir de este punto una disminución del contenido del mismo implica un aumento de la corrosión. La segunda anomalía que se presenta a concentraciones superiores a 3,0 grs./l se le puede justificar por la formación de películas uniformes y adherentes que alteran el valor del potencial.

Con el fin de comprobar si la corrosión era o no función lineal del oxígeno disuelto se prepararon aguas de mar con distintos contenidos de dicho elemento desalojando éste mecánicamente mediante el paso de una corriente de nitrógeno procedente de una bala de este gas. La determinación del oxígeno disuelto se efectuó de acuerdo con el método de Winkler aplicado al agua del mar (9). Las aguas de mar así preparadas se aislaron del medio ambiente mediante una capa de aceite de vaselina con objeto de impedir el intercambio de oxígeno.

Durante las primeras cuarenta y ocho horas de inmersión de las probetas, el líquido presenta, en las de pequeña concentración de oxígeno, una turbidez blanca (sales ferrosas); transcurrido este tiempo aparece en el fondo del vaso un depósito rojizo de orín.

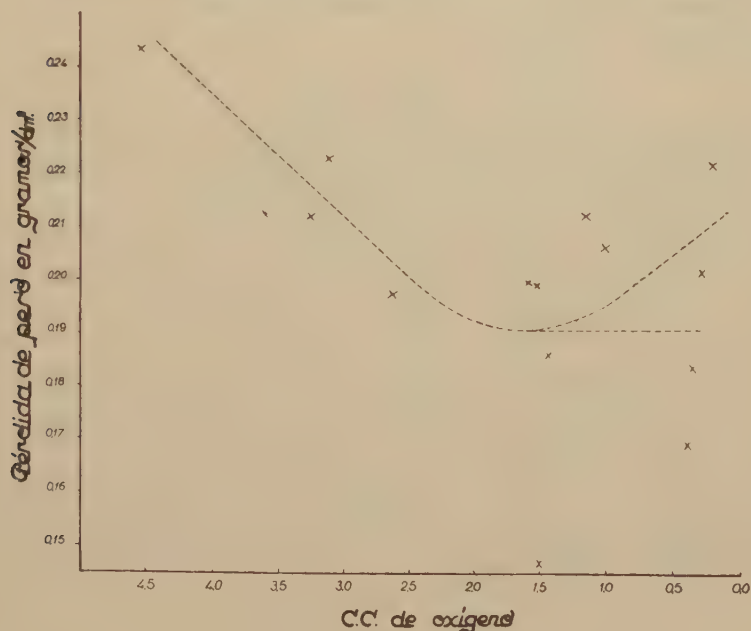
El tiempo de exposición fué también de treinta días, al término de los cuales las probetas presentaban en su superficie una capa verdosa oscura, probablemente hidróxido ferroso, y sólo en sus bordes aparece orín. La formación de hidróxido ferroso es lógica por haber insuficiencia de oxígeno.

En el cuadro 2.º van incluidos los valores de las pérdidas de peso experimentadas por las probetas en función del contenido en oxígeno disuelto en el agua del mar.

CUADRO II

Oxígeno disuelto c. c./l	Pérdida de peso grs/dm ²	Oxígeno disuelto c. c./l	Pérdida de peso grs/dm ²
4,59	0,2428	1,45	0,1857
3,26	0,2115	1,21	0,2122
3,12	0,2227	1,05	0,2061
2,65	0,1969	0,40	0,1697
1,62	0,1997	0,38	0,1834
1,59	0,1994	0,34	0,2014
1,51	0,1482	0,26	0,2222

En la gráfica 2.^a, representada con estos valores, se obtiene una serie de puntos de los cuales se deduce que hasta la concentración de 2,0 c. c. la corrosión es función lineal del contenido en oxígeno disuelto, y que a concentraciones inferiores hay una cierta tendencia a que la corrosión aumente o, por lo menos, se mantenga en un valor estacionario. No podemos afirmar de un modo categórico que la corrosión aumente en lugar de disminuir a partir de un cierto valor de la concentración de oxígeno cuando éste decrece, pero si así



sucede, como parece por lo antes expuesto, justificaría la anomalía dada en la gráfica 1.^a Como es natural, la corrosión, como al principio expusimos, por ser sumamente compleja, requiere la realización de estudios estadísticos y, por lo tanto, con los datos obtenidos no podemos afirmar que exista un «umbral» de oxígeno y que la corrosión no sea función lineal del mismo.

Que la corrosión no es en todo momento función lineal de la concentración del oxígeno disuelto lo han demostrado Groesbeck y Waldron (10), y ha sido confirmado por otros investigadores; establecen que la corrosión, en medios acuosos, aumenta linealmente con el contenido en oxígeno, pero, no obstante, si la presión parcial de éste es mayor que la del oxígeno en la atmósfera, dicha velocidad disminuye.

Se aprecia, pues, que hay un límite para la concentración máxima de oxígeno, hasta cuyo valor la velocidad de la corrosión es lineal, y nosotros señalamos también la posible existencia de un valor mínimo para el contenido en oxígeno. Por lo tanto, la función habrá de ser lineal dentro de estos dos valores extremos de la concentración de oxígeno disuelto.

Hemos de manifestar que la valoración yodométrica del oxígeno en solución ácida es causa del denominado error de «oxígeno» (atmosférico)



y cuya intensidad se hace sentir mucho a pequeñas concentraciones del elemento a valorar. Así, se observa en la gráfica 2.^a que para casi un mismo valor de la abscisa, próximo a 0,5 c. c./l, corresponden cuatro valores distintos de pérdida de peso; por esta razón es muy posible que los valores del contenido de oxígeno presentasen una mayor dispersión, correspondiendo entonces a una representación más de acuerdo con la realidad.

Según lo expuesto al principio de este trabajo, la corrosión se efectúa en ausencia de oxígeno disuelto. En nuestro caso, puesto que el aceite de vaselina aísla totalmente impidiendo el intercambio de oxígeno con la atmósfera, la máxima concentración del mismo es de 4,59 c. c. por litro, siendo 29,5 c. c. el volumen necesario para transformar la menor pérdida de hierro observada, del estado ferroso al férrico.

CONCLUSIONES DERIVADAS DE LA EXPERIMENTACION

Se comprueba que la corrosión se efectúa en ausencia de oxígeno disuelto a la temperatura ambiente.

Se ve la posibilidad de sustituir el sulfito, en las aguas de alimentación de calderas, por el ácido pirogálico. Como agente inhibidor, el mencionado ácido en solución alcalina —cuando el valor de la relación KOHgrs./ácido es de 0,3— es eficaz a concentraciones de 4 a 5 gramos litro.

Se deduce, aunque los datos son insuficientes, la posible existencia de un cierto valor de la concentración de oxígeno a partir del cual al descender el contenido de dicho elemento la corrosión aumenta en lugar de disminuir.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CHASTAING: *Ann. Chemie.* 10, 145, 1877.
- (2) TH. WENL y A. GOTH: *Berich. der Deuts. Chem. Gesells.* 14, 2666, 1881.
- (3) R. C. COREY y T. J. FINNEGAN: *Proc. of the Amer. Soc. Test. Materials.* 39, 1242, 1939.
- (4) M. DE KAY THOMPSON: *Jour. of the Iron and Steel Institute.* 78, 251, 1940.
- (5) O. MACCHIA: *La Protection Phosphatique des Métaux Ferreux.* Dunod. Ed. Paris, 1944. (Edición francesa.)
- (6) H. H. UHLIG: *The Corrosion Handbook.* New York. J. Wiley & Sons. 1948.
- (7) G. H. VILLAR: *Inhibidores de la corrosión metálica.* Boletín de la Facultad de Ingeniería de Montevideo. Vol. IV, núm. 2. Octubre de 1950.
- (8) U. R. EVANS: *Introducción a la corrosión metálica.* M. Marín, Ed. Barcelona, 1950.
- (9) J. P. JACOBSEN, R. J. ROBINSON y T. THOMPSON: *A. Review of the Determination of the Dissolved Oxygen in Sea Water by the Winkler Method.* Assoc. D'Océanographie Physique. Publication Scientifique número 11. Geofysisk Institutt. Bergen, 1950.
- (10) H. H. UHLIG: *Jour. of the Electrochem. Soc.* Vol. 97, núm. 11. pág. 215C, 1950.
- (11) J. ARAVIO-TORRE y A. ARÉVALO: *Estudio de los wolframatos como agentes inhibidores de la corrosión.* Boletín del Instituto Español de Oceanografía, núm. 46, julio de 1951.
- (12) *A Critical Look at Salt Spray Test.* Materials & Methods. Volumen 35, 77, 1952

ADVERTENCIAS A NUESTROS COLABORADORES

Los originales que se entreguen para su publicación en este Boletín deberán prepararse con arreglo a las siguientes normas:

1.^a Deberán escribirse a máquina, a doble espacio y por una sola cara del papel.

2.^a El título expresará de un modo conciso el contenido del mismo.

3.^a Las referencias bibliográficas se harán por llamada al pie de página, indicándose: nombre del autor (en iniciales) y apellidos (en versalitas); denominación de la revista o libro (en cursiva y en forma abreviada); indicación de la serie (entre paréntesis); si se trata de libros, se añadirán editorial, población y año.

4.^a Estos antecedentes bibliográficos se reducirán estrictamente a los que tengan relación inmediata con el trabajo.

5.^a Cuando se haga referencia a algún método general ya establecido por otros autores, se omitirá la descripción de dicho método, citando, tan sólo, el trabajo original en que figure.

6.^a Los gráficos y esquemas se limitarán en lo posible y deberán dibujarse sobre papel vegetal, con tinta china, teniendo cuidado de que no excedan de dos o tres aumentos sobre las dimensiones lineales de nuestra publicación y de que estén dibujados los trazos, guarismos y letras con energía suficiente para que su lectura sea fácil una vez reducidos al tamaño adecuado.

7.^a Los esquemas y fotografías que deban ser considerados a escala deberán ir acompañados de una clara especificación de los aumentos del original, con objeto de que, una vez hecha la reducción en el grabado, puedan calcularse con exactitud los nuevos aumentos.

8.^a Las ilustraciones, tanto fotografías como dibujos, deberán hacerse teniendo en cuenta el contenido del punto 6.^o de estas advertencias y que han de prestarse, por su claridad, a una reproducción perfecta. En el caso de que algún autor no disponga de elementos adecuados para remitir pruebas fotográficas que llenen tales requisitos, deberá enviarnos los negativos originales, acompañados de una prueba testigo, numerada. Si se trata de microfotografías, pueden remitirnos las preparaciones para que sean reproducidas en nuestro laboratorio, con indicación en la preparación, del campo que interesa fotografiar.

9.^a Los caracteres o tipos a emplear en la impresión deberán determinarse en los originales de la siguiente manera:

Cursiva: _____

VERSALITAS: =====

VERSALES: =====

Negritas: ~~~~~

10. Cuando se envíen las pruebas al autor, para su corrección, deberá efectuarse ésta en un plazo no superior a diez días, teniendo en cuenta que cualquier modificación que altere el texto original sólo podrá hacerse previa consulta a nuestra Junta de publicaciones, ya que los originales entregados para su publicación a este Instituto se consideran siempre como definitivamente redactados.

11. Aquellos originales que no se ajusten a las normas precedentes podrán ser desechados por la Junta de publicaciones o, en caso de que ésta decida rehacer algunos esquemas o gráficos en forma apta para su reproducción, se cargarán los gastos que se originen al autor del trabajo.

12. Los autores acompañarán, en francés o inglés (o simplemente en castellano), un resumen de su trabajo, que no excederá de una extensión de diez líneas de nuestro Boletín.

- 39.—María Dolores GARCÍA PINEDA: «Efectos del lavado previo en la extracción de componentes útiles de las algas pardas.»
- 40.—María Jesús DEL VAL y Dominica MONTEQUI: «Sobre el aislamiento de los componentes glucídicos de las algas pardas.»
- 41.—Buenaventura ANDRÉU: «Consideraciones sobre el comportamiento del ovario de sardina (*Sardina pilchardus* Walb). en relación con el proceso de maduración y de freza.»
- 42.—Miguel OLIVER: «La sardina de la costa noroeste española en 1948 y 1949 (Estudio biométrico y biológico).»
- 43.—Rafael LÓPEZ COSTA: «Sobre la determinación del nitrógeno nítrico en el agua de mar. I. La resorcina como reactivo de los nitratos.»
- 44.—A. FERNÁNDEZ DEL RIEGO: «Determinación del carbónico de los fondos de la Ría de Vigo. Cálculo del carbonato disuelto y consecuencias geobiológicas.»
- 45.—Angeles ALVARIÑO: «Incrustaciones marinas.»
- 46.—J. ARAVIO-TORRE y A. ARÉVALO: «Estudio de los wolframatos como agentes inhibidores de la corrosión.»
- 47.—R. MARGALEF: «Estudio sumario del fitoplancton de la Ría de Vigo 1948-1950).»
- 48.—M. OLIVER y M. MASSUTÍ: «El raó, *Xyrichthys novacula* (Fam. Labridae).» Notas biológicas y biométricas.
- 49.—F. LOZANO CABO: «Nota preliminar sobre la biometría, biología y anatomía general del *Notacanthus bonapartei* Risso.»
- 50.—E. SECO SERRANO: «Velocidad vertical de propagación del sonido en el Mar de Alborán. Aplicación a la corrección de eco-sondas.»
- 51.—G. COLOM: «Foraminíferos de las costas de Galicia (Campañas del «Xauen» en 1949 y 1950).»
- 52.—Joaquín GÓMEZ DE LLARENA: «Observaciones sobre los sedimentos de las costas de Galicia (Campañas del «Xauen» en 1949 y 1950)», con un Apéndice de Josefina PÉREZ MATEOS, sobre «Análisis mineralógico de algunas muestras».
- 53.—A. RODRÍGUEZ DE LAS HERAS y M. C. MÉNDEZ ISLA: «Contribución a los estudios químicos sobre pescados españoles.»
- 54.—José María NAVAZ y Francisco DE P. NAVARRO: «Nuevas observaciones sobre la sardina del Golfo de Vizcaya (1951) y consideraciones sobre la estadística de pesca.»
- 55.—R. FERNÁNDEZ y F. DE P. NAVARRO: «La sardina de Santander. Observaciones en 1950 y 1951.»
- 56.—M. OLIVER y F. DE P. NAVARRO: «Nuevos datos sobre la sardina de Vigo (febrero de 1950 a marzo de 1952).»
- 57.—Emma BARDÁN y F. DE P. NAVARRO: «Estudios sobre la sardina de Málaga en 1951 y consideraciones sobre la variabilidad de su fórmula vertebral.»
- 58.—M. OLIVER y F. NAVARRO: «La alacha y la sardina de Baleares. Investigaciones en 1950 y 1951.»
- 59.—F. LOZANO: «Monografía de los centracántidos mediterráneos, con un estudio especial de la biología, biometría y anatomía de *Spicara smaris* (L).»

NOTA.—Pedidos y correspondencia al señor Secretario del INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA, Alcalá, 27. Madrid.

